Ueber

Thioverbindungen von Aldehyden

der

aromatischen Reihe und deren Ueberführung in Stilbenderivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZU ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

KARL KOPP

AUS ODENHEIM (AMT BRUCHSAL).

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1893.

Referent: Prof. Dr. *Michaelis*.

Wenige organische Verbindungen können auf so vielen verschiedenen Wegen gewonnen werden als das Stilben. Laurent[1], der Entdecker dieser Substanz, erhielt das Stilben bei der Destillation des polymeren[2] Thiobenzaldehyds neben dem Thionessal. Klinger[3] fand, dass bei der trockenen Destillation von β-Trithiobenzaldehyd[2] mit metallischem Kupfer Stilben in reichlicher Menge gebildet wird. Die gleichen Produkte, welche Laurent bei der Destillation von Thiobenzaldehyd gewonnen hatte, bilden sich auch bei der trockenen Destillation von Benzylsulfid und Benzyldisulfid. Dabei entsteht neben dem Thionessal ein zweiter schwefelhaltiger Körper in geringerer Menge, das Tolallylsulfür (Maercker[4] und Fleischer[5]). Radziszewski[6] unterwarf phenylessigsaures Barium mit Schwefel der trockenen Destillation und erhielt Stilben. Forst[7] untersuchte die Reaktionsprodukte, welche bei der Destillation von phenylessigsaurem Barium mit Schwefel entstehen,

---

[1] Annal. **52** 348 u. Berzelius Jahresber. **25** 616. [2] Ueber Benennung dieser Substanzen vergleiche Baumann und Fromm, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XXIV 1439. [3] Ber. X 1878. [4] Annal. **136** 91. [5] Annal. **140** 239. [6] Ber. VI 390. [7] Annal. **178** 370.

genauer und zeigte, dass neben Stilben gleichzeitig noch Thionessal und Tolallylsulfür gebildet werden, was ohne Zweifel darauf zurückzuführen ist, dass zunächst auch Benzylsulfid entsteht. Baumann und Fromm[8] fanden, dass beim Erhitzen des Thiobenzaldehyds zunächst eine Spaltung in Schwefel und Stilben eintritt, und dass das Thionessal (Tetraphenyltiophen) ein weiteres Produkt der Einwirkung des Schwefels auf das Stilben darstellt. Ungefähr zur gleichen Zeit ermittelten Barbaglia und Marquardt[9], dass das Stilben leicht in grösserer Menge erhalten werden kann, wenn man Schwefel mit Bittermandelöl auf ca. 180° längere Zeit erhitzt; auch bei dieser Reaction entsteht zunächst Thiobenzaldehyd.

Ausser den genannten kennt man noch eine ganze Reihe von Bildungsweisen des Stilbens, welche vom Toluol und Substitutionsprodukten oder Derivaten des Toluols ausgehen. So liefern Toluol oder Dibenzyl beim Erhitzen mit Bleioxyd Stilben (Behr u. A. van Dorp[10], Lorenz[11]). Benzalchlorid (Limpricht[12]) und Benzalbromid (Fittig[13]) geben beim Erhitzen mit metallischem Natrium Stilben neben Dibenzyl und Ditolyl, ebenso liefert Benzalchlorid beim Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub Stilben (Lippmann und Hawliczeck[14]). Auch erhielt Limpricht[15] Stilben, wenn er den Dampf

---

[8] Ber. XXIV 1456. [9] Ber. XXIV 1881. [10] Ber. VI 754. [11] Ber. VII 1096. [12] Annal. **139** 118. [13] Zeitschrift der Chemie 1867 118. [14] Jahresbericht der Chemie 1877 405. [15] Zeitschrift der Chemie N. Folge **2** 280.

von Benzylchlorid über erhitzten Natronkalk leitete. Stilben entsteht ferner, wenn man Chlorgas durch geschmolzenes Dibenzyl leitet (Kade[16]) oder wenn ein Gemisch von Toluol und Phosphorpentachlorid durch glühende Röhren geleitet wird (Lange und Michaelis[17]).

Hierher gehört auch: Die Bildung des Stilbens durch Reduktion von Bittermandelöl, welche in gewisser Hinsicht der Abspaltung des Stilbens aus dem geschwefelten Benzaldehyd analog ist (C. Greville Williams[18]); die Reduktion von Tolan mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Stilben (Barbier[19]); die Bildung von Stilben durch Erhitzen von Benzoin mit Zinkstaub oder Desoxybenzoin mit Jodwasserstoffsäure (Limbricht und Schwanert[20]). Zagoumenny[21] zeigte, dass aus Desoxybenzoin auch Stilben gebildet wird, wenn man es mit alkoholischer Kalilauge auf 170° erhitzt.

Brunner[22] erhielt bei der trockenen Destillation von Di- und Tribenzylamin, Stilben und Dibenzyl und Dreher und Otto[23], ferner Barbier[24] zeigten, dass Dibenzyl beim Erhitzen in Stilben und Toluol gespalten wird.

Eine interessante Bildungsweise des Stilbens lehrte Anschütz[25] kennen, indem er Fumarsäurephenylester der raschen Destillation unterwarf. Im Destillat fand er dabei stets Stilben neben unverändertem Ester vor.

[16] Journ. f. pract. Chem. [2] **19** 465. [17] Ber. VIII 1314. [18] Zeitschr. d. Chem. 1867 432. [19] Jahresber. d. Chem. 1874 421. [20] Annal. **151** 61 u. folgende. [21] Annal. **184** 163. [22] Annal. **151** 134. [23] Annal. **154** 176. [24] Ber. VII 1036. [25] Ber. XVIII 1948.

Eine besonders bemerkenswerthe Reaktion der Stilbenbildung, bei welcher ein Phenylrest im Molekül wandert, ist zuerst von Goldschmiedt[26] beobachtet worden. Er unterwarf Diphenyltrichloraethan mit Zinkstaub der Destillation und erhielt als Reaktionsprodukt Stilben. Hepp[27] gewann durch Destillation von Monochloraldehyd mit Benzol oder Homologen des Benzols Stilben, beziehungsweise substituirte Stilbene. Goldschmiedt und Hepp[28] haben beide Reaktionen gemeinschaftlich zur Darstellung einiger substituirter Stilbene verwandt.

Elbs und Förster[29] führten die von Goldschmiedt gefundene Reaktion bei niedriger Temperatur aus, indem sie Diphenyltrichloraethan mit Alkohol und Zinkstaub längere Zeit am Rückflusskühler kochten. Die Reaktion verläuft dann im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!CH - CCl_3 + 2H_2 = 3HCl + \begin{matrix} C_6H_5 - CH \\ \| \\ C_6H_5 - CH. \end{matrix}$$

Diese Reaktion ist neuerdings von Elbs[30] zur Darstellung einer grossen Zahl von Substitutionsprodukten und Abkömmlingen des Stilbens verwerthet worden. (Die Arbeit erschien, als vorliegende Arbeit eben abgeschlossen wurde.) Endlich haben in neuester Zeit A. Klages und E. Knoevenagel[31] aus dem Salzsäureadditionsprodukt das Benzylidendesoxybenzoins durch Destillation unter vermindertem Druck

[26] Ber. VI 990. [27] Ber. VI 1439; Ber. VII 1414. [28] Ber. VI 1504. [29] Journ. f. pract. Chem. [2] **39** 298. [30] Journ. f. pract. Chem. [2] **47** 44. [31] Ber. XXVI 447.

Stilben neben Benzoylchlorid erhalten. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CHCOC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-CHCl \end{matrix} = C_6H_5COCl + \begin{matrix} C_6H_5CH \\ \| \\ C_6H_5CH. \end{matrix}$$

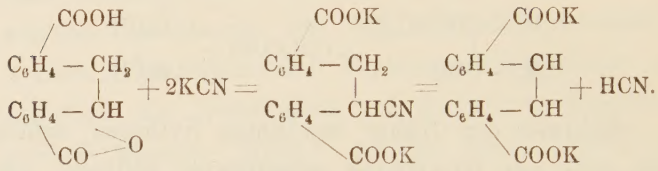
Mehrere der früher erwähnten Sythesen eignen sich auch zur Gewinnung substituirter Stilbene, von welchen vor dem Erscheinen der Arbeit von Elbs nur wenige bekannt gewesen sind. So wurden nach der Reaktion von Anschütz Dimethylstilben und nach der von Goldschmiedt und Hepp Diaethyl- und Tetramethylstilben hergestellt. Es sollen hier noch einige Bildungsweisen von Abkömmlingen und Substitutionsprodukten des Stilbens von Strakosch, Reimer, Mann und Söllscher und Hasselbach angeführt werden.

Strakosch[32] stellte durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzylchlorid ein Dinitrostilben dar, welches er mit alkoholischem Schwefelammonium in das Amido- und Diamidostilben überführte.

Reimer[33] bekam aus Phenylbromacetonitril mit Cyankalium Dicyanstilben. W. Mann[34] zeigte, dass durch Erhitzen von Paratoluylbenzylcarbinol mit verdünnter Schwefelsäure Methylstilben gebildet wird, und Söllscher[35] stellte auf gleiche Weise Aethylstilben dar. Hasselbach[36] erhitzte Hydrodiphtallactonsäure mit Cyankalium auf 215°. Aus dem Reaktionsprodukt isolirte

[32] Ber. VI 328. [33] Ber. XIV 1799. [34] Ber. XIV 1646. [35] Ber. XV 1681. [36] Annal. **243** 258.

er die Stilben-di-ortho-carbonsäure, welche sich nach folgender Gleichung gebildet hatte:



Die meisten Bildungsweisen des Stilbens, insbesondere sein Verhalten bei der Oxydation, zeigen, dass dem Stilben folgende von Zincke[37] zuerst begründete Konstitutionsformel zuzuschreiben ist:

$$C_6H_5CH$$
$$\|$$
$$C_6H_5CH.$$

Nach der von Van't Hoff begründeten Theorie über stereoisomere Verbindungen, welche von Wislicenus, V. Meyer und Hantzsch weiter ausgebildet wurde, ist zu erwarten, dass zwei stereoisomere Stilbene existiren können, von welchen das eine die Konstitution

$$C_6H_5CH$$
$$\|$$
$$HCC_6H_5$$

und das andere

$$C_6H_5CH$$
$$\|$$
$$C_6H_5CH$$

analog der Fumar und Maleinsäure besitzen müsse.

In der That sind auch zwei isomere Chlorstilbene von Zinnin[38] und Limpricht und Schwanert[39], zwei isomere Bromstilbene von Jena[40] erhalten worden, welche sich von einander durch Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt unterscheiden.

---

[37] Ber. VI 837. [38] Ber. VI 289. [39] Ber. VI 379. [40] A. W. Jena, Inaug.-Dissert. Kiel 1869.

Forst und Zincke[41] haben in eingehender Weise Brom- und Chlorstilbene untersucht. Es gelang ihnen aus Stilbenbromid mittelst Silberacetat zwei isomere Verbindungen darzustellen, von welchen der höher schmelzende Körper in das Hydrobenzoin und der niedriger schmelzende in das Isohydrobenzoin übergeführt werden konnte. Zincke[42] erhielt dagegen aus Hydro- und Isohydrobenzoin bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid nur *ein* Dibromid, aus welchem mit Silberacetat immer Isohydro- und Hydrobenzoinderivate gebildet werden. Etwas anders dagegen verhält sich das Hydro- und Isohydrobenzoin beim Ueberführen in Stilbenchlorid. Während das Hydrobenzoin *zwei* isomere Dichloride bildet, so entsteht aus Isohydrobenzoin nur *eines*, das mit demjenigen identisch ist, welches in überwiegender Menge aus Hydrobenzoin entsteht.

Elbs[43] hat in neuester Zeit zwei isomere α-Diaethoxy-di-Naphtostilbene erhalten, welche sich durch die Krystallform und Farbe von einander unterscheiden und in einander übergeführt werden können.

In neuerer Zeit sind die Bedingungen, unter welchen die Bildung des Stilbens bei der einfachsten und ältesten Gewinnungsmethode dieses Körpers erfolgt, von Baumann und Klett[44] studirt worden, welche ermittelten, dass die Abspaltung des Schwefels aus dem polymeren Thiobenzaldehyd schon bei 150° beginnt. Lässt man die Temperatur auf 190° steigen, so wirkt der Schwefel auf das erst

[41] Annal. **182** 264. [42] Annal. **198** 128. [43] Journ. f. pract. Chem. [2] **47** 44. [44] Ber. XXIV 3307.

gebildete Stilben weiter ein, welches unter Schwefelwasserstoffentwicklung vollständig in Thionessal übergeht.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. Baumann habe ich es unternommen, verschiedene Trithio- und hochpolymere geschwefelte Aldehyde der aromatischen Reihe daraufhin zu untersuchen, unter welchen Bedingungen dieselben am leichtesten und besten in Stilbenderivate überzuführen sind, wobei stets darauf geachtet wurde, ob etwa stereoisomere Stilbene erhalten werden können.

Zu den vorliegenden Versuchen wurden die drei Oxybenzaldehyde und Substitutionsprodukte derselben verwandt. Einige der hierbei erzielten Resultate sind in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft Band XXV, 600 veröffentlicht worden.

Da bei den hochpolymeren Thioaldehyden die Abspaltung von Schwefel und die Bildung von Stilben bei verhältnissmässig niederer Temperatur erfolgt, und daher am ersten zu erwarten war, dass stereoisomere Stilbene gebildet würden, so wurde zunächst stets versucht, ob die Stilbene aus den polymeren Thioaldehyden erhalten werden könnten. Immer gelang es indessen nicht auf diesem Wege zu den Stilbenen zu gelangen. In diesen Fällen wurden die gesuchten Körper durch Erhitzen der hochschmelzenden Trithioaldehyde auf hohe Temperatur gewonnen. Auf die eine oder die andere Weise gelingt es, aus den Thioaldehyden Abkömmlinge und Substitutionsprodukte des Stilbens in grosser Zahl darzustellen.

I. Versuche mit Salicylaldehyd.

1. β-Trithiosalicylaldehyd.

$C_{22}H_{18}S_3O_3$.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Salicylaldehyd erhält man den polymeren Thiosalicylaldehyd in Form eines dicken Oeles, welches nach einiger Zeit sich abscheidet. Diesem Körper sind immer erhebliche Mengen von unverändertem Salicylaldehyd beigemengt. Die Trennung beider Körper ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Da es nicht gelang, ein genügend reines Präparat von dem hochpolymeren Thiosalicylaldehyd zu erhalten, ging ich alsbald zur Darstellung des β-Trithiosalicylaldehyds über. Man verfährt dabei folgender Weise:

Zu einer gut gekühlten Mischung von 20 ccm alkoholischer Salzsäure und 80 ccm Alkohol wird eine gleichfalls stark gekühlte Lösung von $10_{,0}$ gr Salycilaldehyd in 15 ccm Alkohol unter der Vorsicht zugesetzt, dass dabei die Temperatur —5° C. nicht übersteigt. Durch die beinahe farblose oder nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit leitet man bei —10° bis —12° etwa 2—$2^1/_2$ Stunden lang Schwefelwasserstoff. Die gesättigte Lösung lässt man etwa 2—3 Stunden in der Kältemischung stehen und lässt sie dann in flachen Schalen bei möglichst niedriger Temperatur verdunsten. Nach ein- bis zweitägigem Stehen haben sich aus der Flüssigkeit

schöne, glänzende, durchsichtige Blättchen ausgeschieden, welche von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisirt werden.

Diese Darstellungsmethode wurde bei der Bereitung aller in dieser Arbeit beschriebenen Trithioaldehyde befolgt. Eine kleine Abänderung besteht nur darin, dass bei den schwerer löslichen Aldehyden etwas mehr Alkohol und entsprechend mehr Salzsäure verwandt wurde.

Wendet man bei der Darstellung von β-Trithiosalicylaldehyd zu concentrirte Salzsäure an, so entsteht ein intensiv rother Farbstoff, welcher durch Condensation mehrerer Moleküle des Salicylaldehyds entsteht, während nur ganz geringe Mengen Trithioaldehyd gebildet werden. Beachtet man die gegebene Vorschrift genau, so ist die Ausbeute quantitativ.

Der β-Trithiosalicylaldehyd bildet farb- und geruchlose Blättchen, welche bei 210° schmelzen. Er löst sich sehr leicht in Alkohol und kristallisirt aus der alkoholischen Lösung in durchsichtigen, glänzenden sechsseitigen Blättchen, die drei Moleküle Kristallalkohol besitzen und an der Luft sehr leicht verwittern. In Aether löst er sich etwas schwerer als in Alkohol und in Benzol ist er beinahe unlöslich. Aus sehr viel siedendem Benzol kristallisirt er in kleinen schlecht ausgebildeten Kristallen, welche kein Kristallbenzol besitzen. Er löst sich leicht in Natronlauge, auch in Sodalösung, wobei schon in der Kälte Kohlensäure langsam ausgetrieben wird. Beim Kochen der Lösung mit wässeriger Natronlauge wird der β-Trithiosalicyl-

aldehyd nur sehr schwer zersetzt, indem Schwefel abgespalten wird. Leichter tritt die Zersetzung ein, wenn man alkoholische Natronlauge anwendet. Säuert man nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure an, so entweicht Schwefelwasserstoff und neben einem riechenden Oel scheidet sich noch unveränderte Substanz ab.

Der β-Trithiosalicylaldehyd wird von Kaliumpermanganat leicht oxydirt; dabei bilden sich grosse Mengen Schwefelsäure und Kohlensäure entweicht; ausserdem werden noch in geringer Menge andere Oxydationsprodukte gebildet, deren Natur noch nicht festgestellt werden konnte.

Die alkoholische Lösung giebt, mit Jod behandelt, beim Verdunsten stets wieder denselben Trithiosalicylaldehyd. Da alle bekannten α-Trithioaldehyde wie Baumann und Fromm[1] gezeigt haben durch freies Jod sehr leicht in die β-Modifikation übergehen, so ist durch die Unveränderlichkeit des von mir dargestellten Trithiosalicylaldehyds in der mit Jod versetzten Lösung wohl der Beweis geführt, dass dieser Körper die β-Modifikation darstellt. Baumann und Fromm fanden, dass die β-Trithioaldehyde der aromatischen Reihe mit einem Molekül Kristallbenzol kristallisiren. Der β-Trithiosalicylaldehyd besitzt diese Eigenschaft nicht, kristallisirt aber mit 3 Molekülen Alkohol, eine Erscheinung, welche die bis jetzt bekannten β-Trithioaldehyde der aromatischen Reihe nicht zeigen.

[1] Ber. XXIV 1435 u. Ber. XXIV 1441; siehe auch Ber. XXIV 3593.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:
0,765 gr Substanz verloren beim Trocknen bei 100° 0,1905 gr Alkohol = 24,9 pCt.

Berechnet für $C_{21}H_{18}S_3O_3(C_2H_5OH)_3$	Gefunden
Alkohol 25,00 pCt.	24,9 pCt.

I 0,166 gr alkoholfreie Substanz gaben 0,369 gr Kohlensäure = 60,62 pCt. Kohlenstoff und 0,068 gr Wasser = 4,55 pCt. Wasserstoff.

II 0,17 gr alkoholfreie Substanz gaben 0,377 gr Kohlensäure = 60,48 pCt. Kohlenstoff und 0,065 gr Wasser = 4,25 pCt. Wasserstoff.

III 0,1005 gr alkoholfreie Substanz gaben 0,17 gr Bariumsulfat = 0,0233 gr Schwefel = 23,18 pCt.

Berechnet für $C_{21}H_{18}S_3O_3$		Gefunden		
	pCt.	I	II	III
C	60,87	60,62	60,48	—
H	4,35	4,55	4,25	—
S	23,19	—	—	23,18
O	11,59	—	—	—

Ein Versuch, den β-Trithiosalicylaldehyd in den von Baumann und Fromm[1] beschriebenen β-Methyltrithiosalicylaldehyd überzuführen, gelang weder durch Kochen der alkalischen Lösung mit Jodmethyl am Rückflusskühler, noch durch Behandeln der äquivalenten Mengen Trithiosalicylaldehyd, Natronlauge und Jodmethyl im geschlossenen Rohr, noch durch Schütteln der alkalischen

[1] Ber. XXIV 1446.

Lösung mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei bildeten sich neben Methylsulfid immer harzige Produkte, welche nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

2. Natriumverbindung des β-Trithiosalicylaldehyds

$C_{21}H_{15}S_3O_3Na_3$.

Der β-Trithiosalicylaldehyd gibt eine in glänzenden schwach gelblich gefärbten Blättchen kristallisirende Natriumverbindung, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich ist. Die Lösungen sind citronengelb gefärbt und durch verdünnte Salzsäure kann aus ihnen der Trithioaldehyd wieder abgeschieden werden.

Analyse:

0,215 gr Substanz gaben 0,0843 Natriumsulfat = 14,31 pCt. Natrium.

Berechnet für $C_{21}H_{15}S_3O_3Na_3$	Gefunden
Na 14,38 pCt.	14,31 pCt.

3. Benzoylirter β-Trithiosalicylaldehyd.

$C_{42}H_3O_6S_3$.

β-Trithiosalicylaldehyd wurde in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Flüssigkeit stets alkalische Reaktion zeigte. Der Benzoyltrithiosalicylaldehyd bildet feine, weisse Nadeln, er schmilzt bei 218° zu einer farblosen Flüssigkeit und färbt sich wenig über seinen Schmelzpunkt, erhitzt

intensiv rot. Der Benzoyltrithiosalicylaldehyd löst sich leicht in kaltem Chloroform und in siedendem Benzol, aus welchem er in gut ausgebildeten Kristallen beim Erkalten sich abscheidet. Dieselben besitzen kein Kristallbenzol. In Alkohol ist er beinahe unlöslich, sehr schwer löslich in Aether.

Analysen:

I 0,100 gr Substanz ergaben 0,095 gr Bariumsulfat = 13,05 pCt. Schwefel.

II 0,1675 gr Substanz gaben 0,4258 gr Kohlensäure = 69,33 pCt. Kohlenstoff und 0,0625 gr Wasser = 4,14 pCt. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{42}H_{30}O_6S_3$		Gefunden	
	pCt.	I	II
C	69,42	—	69,33
H	4,13	—	4,14
S	13,22	13,05	—
O	13,22	—	—
	99,99		

4. Polymerer Benzoylthiosalicylaldehyd

$(C_{14}H_{10}O_2S)x.$

Zur Herstellung von Benzoylsalicylaldehyd wurde Salicylaldehyd mit der berechneten Menge Aetznatron, welches in 3 Theilen Wasser gelöst war, versetzt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Hierbei wurde stets darauf geachtet, dass die Flüssigkeit gegen Ende der Reaktion

immer schwach alkalisch war. Der Benzoylsalicylaldehyd scheidet sich als dickes Oel ab, welches von der alkalischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether gesondert wird. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt der Benzoylsalicylaldehyd als farbloses Oel.

Stellt man den Benzoylsalicylaldehyd aus der trockenen Natriumverbindung des Salicylaldehyds und Benzoylchlorid nach der Vorschrift von Perkin[1] dar, so ist das Reaktionsprodukt immer rötlich gefärbt.

Der so gewonnene Benzoylsalicylaldehyd wurde in absolutem Alkohol im Verhältnisse 1:9 gelöst und in diese Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich ein feinkörniger Niederschlag abgeschieden, welcher abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurde. Die getrocknete pulverige Substanz schmilzt bei 95 - 98° zu einer orangegelben Masse zusammen. Sie löst sich sehr schwer in Aether und Alkohol, etwas leichter in Benzol, aus welchem sie mit Aether wieder gefällt werden kann. In Chloroform und Jodäthyl löst sich der Benzoylthiosalicylaldehyd sehr leicht.

Eine Schwefelbestimmung ergab folgenden Wert: 0,125 gr Substanz gaben 0,1245 gr. Bariumsulfat = 14,40 pCt. Schwefel.

Berechnet für $(C_{14}H_{10}OS)x$	Gefunden
Schwefel 13,36 pCt.	14,40 pCt.

Die Abweichung im Schwefelgehalte bei den auf

[1] Annal. **145** 297.

diese Weise dargestellten polymeren Thioaldehyden kann zum Teil daher rühren, dass dem Körper Schwefel oder schwefelreichere Substanzen beigemengt sind.[1]

Versucht man den polymeren Benzolthiosalicylaldehyd mit frisch bereitetem Schwefelammonium darzustellen, so erhält man ein gelb gefärbtes stark riechendes Oel.

Der polymere Benzoylthiosalicylaldehyd kann durch Jod in den benzoylirten β-Trithiosalicylaldehyd übergeführt werden. Man löst zu diesem Zweck den polymeren Körper in Jodäthyl und setzt der Lösung ein Körnchen Jod zu. Die Umlagerung erfordert längere Zeit und ist nie vollständig. Nach zweitägigem Stehen fällt man die Lösung mit Alkohol, kocht den Niederschlag mit Benzol aus, lässt das Benzol abdunsten, wäscht den Rückstand mit Aether und kristallisirt nochmals aus Benzol um.

5. Di-ortho-methoxy-stilben[2]

$$(\underset{2}{CH_3O}) - \underset{}{C_6H_4} - \underset{1}{CH} = \underset{1}{CH} - \underset{}{C_6H_4}(\underset{2}{OCH_3}).$$

Zur Herstellung des Di-ortho-methoxystilbens wurde Methylsalicylaldehyd nach der von Baumann und Fromm[3] angegebenen Vorschrift in den polymeren Thiomethylsalicylaldehyd übergeführt.

Es wurde zunächst versucht, ob bei einer Temperatur von 150° sich die Spaltung des Thioaldehyds in Stilben

[1] Vergl. Baumann u. Fromm Ber. XXIV 1438 u. 1442 u. folgende. [2] Siehe auch Ber. XXV 601. [3] Ber. XXIV 1448.

und Schwefel vollziehe. Da nach zwölfstündigem Erhitzen auf diese Temperatur die erkaltete Masse, welche eine rote Farbe angenommen hatte, keine Kristallisation zeigte, so wurde die Temperatur auf 180° gesteigert und das Erhitzen noch 8 Stunden lang fortgesetzt. In der erkalteten Masse waren wenige Kristalle sichtbar, welche sich von den gefärbten harzigen Produkten nur sehr schwer mit absolutem Alkohol trennen liessen und mit dem Tetra-methoxythionessal[1] identisch waren.

Erhitzt man Methylthiosalicylaldehyd auf 145 bis 150° etwa 3 Stunden lang und nimmt die rote Masse mit Aether auf, so scheiden sich nach kurzer Zeit Kristalle ab, welche zum grössten Teil aus dem substituirten Stilben bestehen, dem noch geringe Mengen des Thionessalkörpers beigemengt sind. Um das Di-ortho-methoxystilben frei von schwefelhaltigen Körpern zu erhalten, destillirt man den Thioaldehyd nach dem Klinger'schen Verfahren mit mehr als der zehnfachen Menge Eisenpulver in kleinen Portionen. Als Destillationsprodukt erhält man neben einem übelriechenden braunen Oel nur das Di-ortho-methoxystilben, welches durch Umkristallisiren aus Aether gereinigt wird. Hierbei beträgt die Ausbeute etwa 10 p. Ct. von dem angewandten Thioaldehyd und steht der durch langes Erhitzen auf 145—150° etwas nach.

Wird die Destillation mit Zinkstaub ausgeführt, so sind dem Stilben noch erhebliche Mengen von Thionessal beigemengt. Das Di-ortho-methoxystilben schmilzt

[1] Ber. XXV 602.

bei 136° und ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, etwas schwerer in Aether, gar nicht in Wasser. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und zeigen sehr schöne Kombinationen z B. M = ∞ P Rhomb. Prisma O = P̄ ∞ Makrodoma (vergl. Fig. 1)

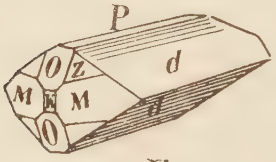


Fig. 1.

daher folgt, dass K = Querfläche, P die Endfläche und Z eine primäre Pyramidenfläche ist. Schliesslich d Brachydomen. Zwillingsbildungen nach dem Gesetz Zwillingsebene ist eine Domenfläche (vergl. Fig. 2).

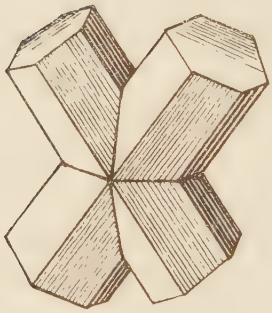


Fig. 2.

Das Diortho-methoxystilben zeigt sowohl in Krystallform, als auch in Lösungen eine prachtvoll blauviolette Fluorescenz, welche auch in einer Lösung in Naphtalin sehr schön sichtbar ist.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,15 gr Substanz gaben 0,439 gr Kohlensäure = 79,81 pCt. Kohlenstoff und 0,0925 gr Wasser = 6,85 pCt. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$		Gefunden
C	80,00 pCt.	79,81
H	6,67	6,85
O	13,33	
	100,00	

Molekulargewichtsbestimmung.

Gr Substanz	gr Naphtalin	beob. Depression
0,1432	10,00	0,42°

Molekulargewicht.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$	Gefunden
240	239

6. Di-ortho-methoxystilben dibromid

$$(\overset{2}{O}CH_3)C_6H_4 - \overset{1}{C}HBr - \overset{1}{C}HBrC_6H_4(\overset{2}{O}CH_3).$$

Trägt man in eine ätherische Lösung von Di-ortho-methoxystilben tropfenweise eine Lösung von Brom in Aether ein, bis die Flüssigkeit selbst nach längerem Stehen noch schwach gelblich gefärbt erscheint, so scheidet sich ein rein weisses Krystallpulver ab, welches aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Das Dibromadditionsprodukt des Di-ortho-methoxystilbens ist in Alkohol und Aether schwer, in Benzol leicht löslich. Bei 198° schmilzt der Körper unter Zersetzung.

Analyse:
0,0795 gr Substanz gaben 0,0745 Bromsilber = 39,88 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2Br_2$	Gefunden
40,00 pCt.	39,88 pCt.

7. Di-benzoyl-ortho-oxystilben

$$(C_7H_5O_2) - C_6H_4 - CH = CH - C_6H_4 - (O_2C_7H_5).$$

Das Di-benzoyl-ortho-oxystilben ist bei Weitem schwieriger zu erhalten, als das Di-ortho-methoxystilben. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen ist es gelungen diese Substanz darzustellen. Zunächst wurde versucht, ob durch rasches Erhitzen von dem polymeren Benzoylthiosalicylaldehyd auf 260° das substituirte Stilben gebildet werde. Es wurden wenige Kristalle erhalten, welche aber von harzigen Reaktionsprodukten nicht getrennt werden konnten. Da tagelanges Erhitzen auf 150—160° nicht zum Ziele führte, so wurde die Temperatur auf 180° gesteigert. Die erkaltete Masse zeigte beim Aufnehmen mit Aether keine Kristallisation. Erst nach wochenlangem Stehen bei Winterkälte hatten sich nach dem Verdunsten des Aethers einige Kristalle ausgeschieden, welche aber nicht isolirt werden konnten. Es war möglich zwei grössere Kristalle mechanisch herauszunehmen; diese zeigten den Schmelzpunkt des reinen Di-benzoyl-ortho-oxystilbens.

Bei der Destillation des Thioaldehyds mit Eisenpulver sowohl, als auch mit metallischem Silber konnte kein Stilben erhalten werden.

Da beim Erhitzen von hochpolymerem Benzoylthiosalicylaldehyd stets Benzoesäure abgespalten wurde, so wurde versucht, ob durch Verseifen der erhitzten Masse mit alkoholischer Kalilauge das freie Dioxystilben,

welches von F. Tiemann[1] und C. D. Harries[2] durch Reduktion von Salicylaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig dargestellt worden war, direkt erhalten werden könne. Die alkalische Lösung des erhitzten Thioaldehyds zeigt eine schöne blaue Fluorescenz, ein kristallisirter Körper konnte aber aus dieser Lösung nicht isolirt werden.

Die Darstellung des Di-benzoyl-ortho-oxystilbens gelang erst, als vom β-Trithiobenzoylsalicylaldehyd ausgegangen wurde. Dieser wird in kleinen Portionen von höchstens 5 gr in einer Reagierröhre über dem Bunsenbrenner rasch auf 295—305° erhitzt. Die anfangs schwach gelblich gefärbte geschmolzene Masse wird bald rot und bei 280° braun. Die Schmelze wird ausgegossen und nach dem Erkalten mit einer Mischung von einem Teil Benzol und zwei Teilen Aether aufgenommen. Dabei bleibt das Stilbenderivat als gelbgefärbte pulverige Masse zurück, welche durch Umkristallisiren aus Benzol und Entfärben mit Tierkohle weiter gereinigt wird.

Das Dibenzoyl-ortho-oxystilben stellt farblose, glänzende Nadeln dar, welche bei 174° schmelzen. Es ist leicht löslich in Benzol und kann aus siedendem Benzol umkristallisirt werden. Etwas schwerer löst es sich in Aether, sehr schwer in Alkohol und Eisessig. Aus letzteren beiden Lösungsmitteln kristallisirt es in schlecht ausgebildeten verfilzten Nadeln.

[1] Ber. XXIV 3175. [2] Ber. XXIV 3179.

Harries (loc. cit.) hat das von ihm dargestellte Di-ortho-Dioxystilben in das Dibenzoyl-ortho-oxystilben übergeführt. Die Eigenschaften, welche er bei seinem Körper beobachtete, stimmen mit den von mir beobachteten in vielen Punkten überein. Die Schmelzpunkte liegen aber um 66° auseinander und es stellte sich später heraus, dass in der von Harries und der von mir gewonnenen Substanz die beiden stereoisomeren Formen vorliegen. Von dieser Isomerie wird später noch die Rede sein.

Die Analyse des Dibenzoyl-ortho-oxystilbens ergab folgende Werte:

0,1525 gr Substanz gaben 0,447 gr Kohlensäure = 79,93 pCt. Kohlenstoff und 0,069 gr Wasser = 5,02 pCt. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{28}H_{20}O_4$		Gefunden
	pCt.	pCt.
C	80,00	79,93
H	4,76	5,02
O	15,24	
	100,00	

Die Ausbeute an dieser Substanz kann so weit gesteigert werden, dass aus 30 gr β-Trithiobenzoylsalicylaldehyd bis zu 10 gr an reinem Stilben erhalten wird. Erhitzt man an Stelle des Trithioaldehyds den hochpolymeren Thioaldehyd auf gegen 300°, so wird auch aus diesem von dem Stilbenkörper gebildet, jedoch in viel geringerer Menge.

8. Dibenzoyl-ortho-oxystilbendibromid

$C_{28}H_{20}O_4Br_2$.

Das Dibenzoylorthooxystilben lässt sich schwierig in das Dibenzoylorthooxystilbendibromid überführen. Es gelang erst diesen Körper zu erhalten, als man eine Auflösung des Stilbenkörpers in Chloroform 1 – 2 Tage mit Brom im Licht stehen liess. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb eine harzige Masse, welche beim Uebergiessen mit Alkohol kristallinisch wurde und aus siedendem Benzol umkristallisirt werden konnte. Das Dibenzoylorthooxystilbendibromid stellt feine, farblose Nadeln dar, welche bei 176° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab folgenden Wert:

0,109 gr Substanz gaben 0,0715 gr Bromsilber = 27,43 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{28}H_{20}O_4Br_2$	Gefunden
pCt.	pCt.
Br. 27,58	27,43

9. Di-ortho-dioxystilben

$$HO_{2} - C_6H_4 - CH_{1} = CH_{1} - C_6H_4 - OH_{2}.$$

Um aus dem Dibenzoylortho-oxystilben das freie Diorthodioxystilben abzuspalten, wurden 6 gr Dibenzoylorthooxystilben mit alkoholischer Natronlauge so lange gekocht, bis sich Alles zu einer klaren, schwach gelblich gefärbten, stark blau fluorescirenden Flüssigkeit

gelöst hatte. Diese Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert; der dabei gebildete Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und mit Natriumkarbonat neutralisirt. Ein grösserer Ueberschuss von Natriumkarbonat beeinträchtigt die Ausbeute, da sich das freie Di-ortho-Dioxystilben schon in der Kälte in Natriumkarbonatlösung auflöst.

Die neutrale Masse wird zweimal mit Aether geschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol kristallisirt.

Das Di-ortho-dioxystilben stellt breite, flache, durchsichtige Nadeln dar, welche eine schön blau-violette Fluoroscenz zeigen. In Aether sind sie ungemein leicht löslich, desgleichen in Benzol. In Alkohol lösen sie sich etwas schwerer, und krystallisiren beim Verdunsten der Lösung in der oben beschriebenen Form. Der Körper schmilzt bei 197°, während der nach der Vorschrift von Harries dargestellte bei 95° seinen Schmelzpunkt hat. Mit Millon's Reagens gibt er beim Erwärmen eine rote Färbung. Die alkalische Lösung fluorescirt blau, die ätherische blau-violett.

Die Analyse ergab folgende auf das Di-ortho-dioxystilben stimmende Werte:

0,1525 gr Substanz gaben 0,4515 gr Kohlensäure = 79,15 pCt.

Kohlenstoff und 0,079 gr Wasser = 5,75 pCt. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$		Gefunden
C	79,24 pCt.	79,15 pCt.
H	5,66	5,75
O	15,09	
	99,99	

Molekulargewichtsbestimmung.

Substanz	Naphtalin	Depression beob.
0,1505 gr	20,00 gr	0,24°

Molekulargew. ber. für $C_{14}H_{12}O_2$	Gefunden
212	219

Das Di-ortho-dioxystilben kann auch durch Erhitzen des β-Trithiosalicylaldehyds auf wenig über den Schmelzpunkt dieser Substanz erhalten werden. Es ist aber nur sehr schwer von den harzigen Produkten zu trennen, so dass zu seiner Darstellung sich der benzoylirte β-Trithiosalicylaldehyd besser eignet.

Da die Beobachtungen, welche an dem Dibenzoylorthooxystilben gemacht wurden, sich mit den von C. D. Harries[1] mitgeteilten Angaben nicht deckten, so wurden diese Substanzen auf dem gleichen Wege dargestellt, den Harries eingeschlagen hatte.

Die Reduktion von Salicylaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig wurde in der Art ausgeführt, dass die Mischung 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde. Die erkaltete Masse wurde mit Wasser aufgenommen und mit Soda neutralisirt; der entstandene

[1] Ber. XXIV 3178.

harzige Niederschlag wurde zur Beseitigung des Zinkkarbonates mit Schwefelsäure, dann mit kaltem, zuletzt mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. Das Destillat stellt ein gelbes Oel dar, welches neben dem substituirten Stilben aus Phenol und dem von Tiemann[1] und C. D. Harries beschriebenen Di-o-oxyhydrobenzoin-Di-eso-anhydrid vom Schmelzpunkt 116—117° besteht. Zur Trennung und Reinigung der Destillationsprodukte wurde das Destillat mit Natronlauge versetzt und filtrirt. Im Filtrat befand sich Phenol und das Di-o-Dioxystilben, während auf dem Filter das Di-o-oxyhydrobenzoin-Di-eso-anhydrid zurückblieb.

Die alkalische Lösung scheidet beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure ein braun gefärbtes Oel aus, aus welchem sich beim Stehen Kristalle abscheiden. Die Kristalle wurden wie Harries angiebt auf Thontellern vom Oele befreit und zur Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben.

Die Beobachtungen, welche ich an dem so erhaltenen Dioxystilben gemacht habe, stimmen vollkommen mit den Angaben von Harries überein, nur muss ich hinzufügen, dass das o-Dioxystilben von Harries mit Wasserdämpfen flüchtig ist und so gut gereinigt werden kann.

Eine Molekulargewichtsbestimmung mit Naphtalin gab folgenden Wert:

Substanz	Naphtalin	beob. Depression
0,1035 gr	10,00	0,35°

[1] Ber. XXIV 3175.

Molekulargew. berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$	Gefunden
212	211

Aus folgender Zusammenstellung sind die wichtigsten Eigenschaften der beiden Di-o-Dioxystilbene zu ersehen, von welchen das bei 95° Schmelzende als α, das bei 197° Schmelzende als β-Körper bezeichnet werden kann.

Unterschiede der beiden stereoisomeren Di-ortho-Dioxystilbene.

α-Modification.	β Modification.
1. Schmelzpunkt.	
Das durch Reduktion von Salicylaldehyd gewonnene α Di o-dioxystilben schmilzt bei 95° und bildet in reinem Zustande feine weisse Nadeln.	Das durch Erhitzen von β - Trithiobenzoylsalicylaldehyd und durch Verseifen des erst entstandenen Dibenzoyl-o-oxystilben gewonnene β-Di-o-Dioxystilben schmilzt bei 197° und stellt farblose, durchsichtige flache Nadeln dar, welche violett fluoresciren.
2. Löslichkeit.	
Das α-Di-o-Dioxystilben löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter. In Weingeist und	Das β-Di-o-Dioxystilben ist im Wasser beinahe völlig unlöslich. In Weingeist und Aether löst es sich gleich-

Aether ist es sehr leicht löslich.

falls sehr leicht auf, kann aber aus Weingeist umkristallisirt werden, während das isomere α-o-Dioxystilben in Weingeist so leicht löslich ist, dass es sich aus diesem Lösungsmittel nicht umkristallisiren lässt.

3. Flüchtigkeit.

Mit Wasserdämpfen lässt sich das α-Di-o-Dioxystilben, wenn auch etwas schwer, vollständig überdestilliren und kann so gut von dem isomeren hochschmelzenden β-o-Dioxystilben getrennt werden.

Das β-o-Dioxystilben ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

4. Benzoylderivate.

Das Di-Benzoylderivat des α-Dioxystilbens bildet feine Nadeln, welche bei 108° schmelzen.

Das β-Di-o-Dioxystilben lässt sich leicht in das bei 174° schmelzende Dibenzoylderivat überführen, welches direkt durch Erhitzen von β-Trithiobenzoylsalicylaldehyd erhalten werden kann.

5. Löslichkeit der Benzoylderivate.

Alkohol nimmt das bei 108° schmelzende Dibenzoyl-o-oxystilben in der Kälte nur wenig auf, in der Wärme etwas reichlicher. In Eisessig ist es schon in der Kälte ziemlich löslich.

Das Dibenzoyl-o-oxystilben vom Schmelzpunkt 174° löst sich sowohl in kaltem als auch in siedendem Alkohol etwas schwerer, als das isomere Dibenzoyl-o-oxystilben. In Eisessig ist es sehr schwer löslich und wird in merklichen Mengen erst von siedendem Eisessig aufgenommen. In kaltem Benzol ist es gerade nicht sehr leicht löslich, und kann aus siedendem Benzol gut umkristallisirt werden.

6. Fluorescenz der freien o-Dioxystilbene.

Die Fluorescenz des α-Di-o-Dioxystilben's in alkalischer Lösung ist violett und beginnt eben im sichtbaren Teil des Spectrums.

Die alkalische Lösung des β-Di-o-Dioxystilben's fluorescirt himmelblau. Die Fluorescenz beginnt etwas jenseits der Frauenhoferschen Linie F gegen das Blau hin um den Abstand von F und b.

Das Spektrum des Fluorescenzlichtes wurde untersucht, indem in einem Spektralapparat die beiden Spektra übereinander geworfen wurden. Das Spektrum des bei 197° schmelzenden β-Di-o-Dioxystilbens war gegen das des bei 95° schmelzenden α-Di-o-Dioxystilbens nach Rot hin verschoben.

Herrn Professor Warburg, welcher die Güte hatte, mir die Vergleichung der Fluorescenzerscheinungen der beiden isomeren Körper zu zeigen, bin ich dafür zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

7. Ueberführung des β-Di-o-Dioxystilbens in die α-Modification.

Das α-Di-o-Dioxystilben lässt sich nicht in das stereoisomere Stilben überführen.

Das β Di-o-Dioxystilben zersetzt sich zum Teil bei der trockenen Destillation, zum Teil geht es unverändert über. Ausserdem wird aber ein Teil in den bei 95° schmelzenden stereoisomeren Körper umgewandelt. Das Destillationsprodukt wurde mit Wasserdampf destillirt, dabei ging neben geringen Mengen Phenol das α-Di-o-Dioxystilben über, was zunächst durch die violette Fluorescenz der alkalischen Lösung

erkannt wurde. Das Destillat wurde mit Natronlauge eingeengt, mit Salzsäure angesäuert und von dem ausgefällten Di-o-Dioxystilben der Schmelzpunkt genommen, welcher mit dem Schmelzpunkte des von Harries zuerst dargestellten Di-o-Dioxystilbens identisch war. Erhitzt man das β-Di-o-Dioxystilben im geschlossenen Rohr auf 280 bis 300° so findet gleichfalls eine theilweise Umlagerung in das bei 95° schmelzende α-Di-o-Dioxystilben statt, es wird jedoch dieser Körper in geringerer Menge gebildet als bei der trockenen Destillation.

Baeyer[1] giebt eine Reaktion zur Erkennung der Stilbenbindung zum Unterschied von Phenanthrenbindung an. Darnach entfärbt eine alkoholische Lösung von Stilben eine mit Sodalösung versetzte Kaliumpermanganatlösung sofort. Bei den beiden freien Di-o-Dioxystilbenen trat diese Reaktion momentan ein, bei den Benzoylderivaten erst nach einiger Zeit, was darauf

[1] Annal. **251** 286.

zurückzuführen ist, dass die Benzoyl-di-o-dioxystilbene in verdünntem Alkohol zu schwer löslich sind und die Einwirkung des Permanganats auf die feste Substanz langsamer erfolgt.

II. Versuche mit Meta-oxybenzaldehyd.

Die eben beschriebenen Versuche wurden auch mit dem Meta-oxybenzaldehyd ausgeführt. Sie zeigten in vielen Fällen grössere Schwierigkeiten als beim Salicylaldehyd der Fall war. Der Meta-oxybenzaldehyd wurde nach der von Tiemann[1] gegebenen Vorschrift dargestellt. Wenn auch diese Vorschrift keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, so ist die Ausbeute an Aldehyd nur eine verhältnismässig geringe. Dazu kommt noch, dass er sehr schwer von beigemengten harzigen Produkten zu trennen ist, so dass bei der Reinigung noch erhebliche Mengen an dieser Substanz verloren gehen.

I. β-Trithio-m-oxybenzaldehyd

$C_{21}H_{18}S_3O_3$.

Behandelt man m-Oxybenzaldehyd in gleicher Weise, wie es früher bei der Darstellung des Trithiosalicylaldehyds beschrieben worden ist, bei niederer Temperatur in alkoholisch salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff, so färbt sich die Lösung braunrot. Lässt man die erhaltene

[1] Ber. XV 2045.

Flüssigkeit noch einige Zeit in der Kälte stehen, und versetzt dieselbe mit Wasser, so scheiden sich feine Nadeln von β-Trithio-m-oxybenzaldehyd ab, welche durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser in farblosen Nadeln erhalten werden, die bei 212° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether; in Benzol sind sie sehr schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in feinen Nadeln ab, welche kein Krystallbenzol besitzen. Löst man den β-Trithio-m-oxybenzaldehyd in Alkohol und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so krystallisirt er in feinen Nadeln mit 3 Molekülen Krystallalkohol aus. Die Krystalle verwittern aber sehr leicht, noch leichter als die des β-Trithiosalicylaldehyd's. Der β-Trithio-m-oxybenzaldehyd zeigt gleichfalls eine Abweichung von den Beobachtungen von Baumann und Fromm (loc. cit.) wie der β-Trithio-salicylaldehyd, indem er, wie dieser ohne Krystallbenzol und mit 3 Molekülen Alkohol krystallisirt.

Krystallalkoholbestimmung:

0,891 gr der aus Alkohol krystallisirten Substanz verloren beim Trocknen bei 50—60° 0,211 gr Alkohol = 24,8 pCt.

Berechnet für $C_{21}H_{18}S_3O_3 + 3C_2H_6O$	Gefunden
pCt.	pCt.
Alkohol 25,0	24,8

Die Analysen gaben folgende Werte:

I 0,1535 gr alkoholfreie Substanz gaben 0,342 gr. Kohlensäure = 60,76 pCt. Kohlenstoff und 0,063 gr Wasser = 4,56 pCt. Wasserstoff.

II 0,1055 gr alkoholfreie Substanz gaben 0,1785 gr Bariumsulfat = 23,23 pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_{21}H_{18}S_3O_3$		Gefunden	
	pCt.	I	II
C	60,87	60,76	— —
H	4,35	4,56	— —
S	23,19	— —	23,23
O	11,59	— —	— —
	100,00		

2. Benzoylirter β-Trithio-m-oxybenzaldehyd

$C_{42}H_{30}S_3O_6$.

Schüttelt man die alkoholische Lösung des β-Trithio-m-oxybenzaldehyds mit Benzoylchlorid, so scheidet sich der β-Trithio-benzoyl-m-oxybenzaldehyd als weisse körnige Masse ab, welche von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gewaschen wird. Durch Auflösen in kaltem Chloroform und Fällen mit Alkohol erhält man ihn in weissen Nadeln, welche bei 146° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und sich erst beim Erhitzen weit über den Schmelzpunkt zersetzen.

Der Trithiobenzoyl-m-oxybenzaldehyd löst sich sehr leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und Aether. In Benzol löst sich der Körper beim Erwärmen sehr

leicht und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in öligen Tropfen ab, welche erst nach längerer Zeit wieder kristallinisch werden.

Die Analyse ergab aus:

0,124 gr Substanz 0,121 gr Bariumsulfat = 13,41% Schwefel.

Berechnet für $C_{42}H_{30}S_3O_6$	Gefunden
pCt.	pCt.
S 13,68	13,41

3. Polymerer Thiomethyl-m-oxybenzaldehyd

$(C_8H_8OS)x$.

In eine alkoholische Lösung von Methyl-m-oxybenzaldehyd wurde etwa 5 - 8 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach etwa $1^1/_2$tägigem Stehen hatte sich der geschwefelte Aldehyd als rot-gelb gefärbte pflasterartige Masse abgeschieden. Er wurde an der Luft und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet. Er ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in Benzol und Jodäthyl. Bei 90° fängt er an zu sintern und schmilzt zwischen 95 und 97°.

Eine Schwefelbestimmung ergab folgenden Wert:

0,1045 gr Substanz gaben 0,1655 gr Bariumsulfat = 21,34 pCt. Schwefel.

Berechnet für C_8H_8OS	Gefunden
pCt.	pCt.
S 21,05	21,34

Der polymere Methyl-thio-m-oxybenzaldehyd wird in einer Lösung in Jodäthyl durch freies Jod in den

bei 147° schmelzenden β-Trithio-methyl-m-oxybenzaldehyd umgewandelt. Die Reaktion dauert bis zur Beendigung einige Zeit und verläuft quantitativ. Die Kristalle werden mit Aether gewaschen und aus Benzol umkristallisirt.

4. β-Trithio-methyl-m-oxybenzaldehyd

$C_{24}H_{24}S_3O_3$.

Erhitzt man die polymeren Methyl-thio-m-oxybenzaldehyde 3 Stunden lang auf 160°, so erhält man nach dem Erkalten eine braune Schmelze, welche sich in siedendem Benzol leicht löst. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich lange durchsichtige Nadeln ab, welche durch zwei bis dreimaliges Umkristallisiren aus Benzol in völlig reinem Zustande erhalten werden. Diese Kristalle bestehen nicht aus einem substituirten Stilben, sondern stellen den β-Trithio-methyl-m-oxybenzaldehyd dar. Wird eine kalt gesättigte Lösung des β-Trithio-methyl-m-oxybenzaldehyds in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunstet, so scheidet er sich in kurzen, dicken quadratischen Säulen mit abgestumpften Ecken ab. Die Kristalle enthalten 2 Moleküle Kristallbenzol und verwittern an der Luft ziemlich leicht. Sie schmelzen bei 147° ohne Zersetzung und färben sich erst bei 180° braun. In Aether und Alkohol löst sich die Substanz schwerer als in Benzol; in Eisessig ist sie leicht löslich.

Die benzolfreie Substanz wird in der Kälte von Benzol sehr reichlich aufgenommen. Nach der Auf-

nahme von Kristallbenzol scheidet sie sich in feinen Nadeln wieder aus.

Analysen:

I 2,085 gr aus Benzol kristallisirter Substanz verloren beim Trocknen bei 100° 0,530 gr Benzol = 25,41 pCt.

II 2,2665 gr benzolhaltiger Substanz verloren beim Trocknen bei 100° 0,581 gr Benzol = 25,59 pCt.

Berechnet für $C_{24}H_{24}S_3O_3 + 2\,C_6H_6$		Gefunden	
	pCt.	I	II
Benzol	25,32	25,41	25,59

III 0,101 gr benzolfreie Substanz gaben 0,155 gr Bariumsulfat = 21,07 pCt. Schwefel.

IV 0,1635 gr benzolfreie Substanz gaben 0,378 gr Kohlensäure = 63,05 pCt. Kohlenstoff und 0,0755 gr. Wasser = 5,33 pCt. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{24}H_{24}O_3S_3$		Gefunden	
	pCt.	III	IV
C	63,15	— —	63,05
H	5,26	— —	5,33
S	21,05	21,07	— —
O	10,53		

Der β-Trithio-methyl-m-oxybenzaldehyd wurde auch erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Methyl-m-oxybenzaldehyd in alkoholischer Salzsäure bei niederer Temperatur. Dass der β-Trithio-methyl-m-oxybenzaldehyd vorlag, wurde gleichfalls dadurch erkannt, dass der Körper durch Jod nicht verändert wurde.

Barbaglia und Marquardt[1] haben Stilben durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Schwefel dargestellt und nehmen als Zwischenprodukt bei der Reaktion den α-Trithiobenzaldehyd an. Im vorliegenden Falle ist dagegen jedenfalls ausschliesslich die β-Modifikation gebildet worden.

5. Di-m-methoxystilben

$$(\underset{3}{CH_3O}) - C_6H_4 - \underset{1}{CH} = \underset{1}{CH} - C_6H_4 - (\underset{3}{OCH_3}).$$

Die Darstellung dieses Körpers ist mit verhältnissmässig grossen Schwierigkeiten verbunden. Er konnte nur durch Destillation des polymeren Methylthio-m-oxybenzaldehyds mit einem grossen Ueberschuss von Eisenpulver erhalten werden. Das Destillat stellt eine beinahe schwarz gefärbte ölige Flüssigkeit dar, aus welcher sich auf Zusatz von Aether wenige Krystalle abscheiden, die nur schwer von der Mutterlauge zu trennen sind. Löst man die von der öligen Flüssigkeit getrennten Krystalle in Alkohol und kocht die Lösung wiederholt mit Tierkohle aus, so erhält man eine nur noch schwach gelblich gefärbte Lösung, welche nach dem Verdunsten das Di-m-methoxystilben neben einem Harze zurücklässt. Die Kristalle werden zur weiteren Reinigung mit Aether rasch abgewaschen und mit Alkohol aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in einem lose bedeckten Gefäss erhält man das Di-m-methoxystilben in stark lichtbrechenden rhombischen

[1] Ber. XXIV 1881.

Täfelchen, welche bei 99—100° schmelzen. Sie lösen sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol.

Analyse:

0,114 gr Substanz gaben 0,334 gr Kohlensäure = 79,76 pCt. und 0,07 gr Wasser = 6,82 pCt. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$		Gefunden
	pCt.	pCt.
C	80,00	79,76
H	6,67	6,82
O	13,33	
	100,00	

6. Di-benzoyl-m-oxystilben.

$(C_6\overset{3}{H}_5COO)C_6H_4 - \overset{1}{C}H = \overset{1}{C}H - C_6H_4(OO\overset{3}{C}C_6H_5)$.

Wird der β-Trithio-benzoyl-m-oxybenzaldehyd analog dem β-Trithio-benzoyl-salicylaldehyd rasch gegen 300° erhitzt, so erstarrt nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt zu einer durchsichtigen gelbbraunen Masse, welche mit Aether aufgenommen wird. Nach längerem Stehen (2—3 Stunden) scheiden sich ziemlich reichlich gelb gefärbte Krystalle ab, welche in siedendem Benzol gelöst und mit Tierkohle entfärbt werden. Beim Verdunsten des Benzols scheidet sich die Substanz in Form von weissen, glänzenden Nadeln ab, welche bei 160° schmelzen.

Das Di-benzoyl-m-oxystilben ist in Benzol leicht, schwerer in Aether, noch schwerer in Alkohol löslich.

Es wird durch alkoholisches Kali schwieriger verseift als die isomeren Dibenzoylstilbene der Ortho- und Parareihe und zeigt keine Fluorescenz.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1530 gr Substanz gaben 0,4515 gr. Kohlensäure = 80,04 pCt. Kohlenstoff und 0,0672 gr Wasser = 4,88 pCt. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{28}H_{28}O_4$		Gefunden
	pCt.	pCt.
C	80,00	80,04
H	4,76	4,88
O	15,24	

III. Versuche mit Paroxybenzaldehyd.

Der bei der Darstellung von Salicylaldehyd gleichzeitig erhaltene Paroxybenzaldehyd wurde dazu benützt, um die gleichen Versuche wie mit Salicylaldehyd auszuführen. Die Stilbenbildung erfolgt in den meisten Fällen bei den Aldehyden der Parareihe bei viel höherer Temperatur und die gebildeten Stilbene sind wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse sehr leicht von den gleichzeitig gebildeten harzigen Produkten zu trennen. Die Ausbeuten sind durchgängig besser als bei den Stilbenen der Orthoreihe.

1. β-Trithio-paroxybenzaldehyd

$C_{21}H_{18}S_3O_3$.

Wird Paroxybenzaldehyd unter gleichen Bedingungen wie Salicylaldehyd bei niederer Temperatur mit

Schwefelwasserstoff behandelt, so scheiden sich schon beim Durchleiten des Gases feine Nadeln von β-Trithio-paroxybenzaldehyd aus, welche sich auf Zusatz von Wasser noch vermehren. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltrirt in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz wieder gefällt; schliesslich werden sie aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisirt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Der β-Trithio-paroxybenzaldehyd stellt farblose sechsseitige Nadeln dar, welche sich leicht in Alkohol lösen; aus der alkoholischen Lösung kristallisirt der Aldehyd beim Verdunsten des Alkohols mit 3 Molekülen Kristallalkohol aus. In Benzol ist er in der Kälte fast unlöslich, in siedendem Benzol etwas leichter, aus welchem er in feinen verfilzten Nadeln erhalten wird, welche kein Kristallbenzol besitzen. Auch dieser β-Trithio-aldehyd zeigt gleiches Verhalten wie die beiden isomeren Oxyaldehyde und weicht von den bis jetzt bekannten β-Trithioaldehyden dadurch ab, dass er ohne Kristallbenzol, dagegen mit 3 Molekülen Kristallalkohol kristallisirt.

Bei 165° fängt die Substanz an sich zu färben und bei 215° schmelzen die Kristalle zu einer violetten Flüssigkeit.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I 1,00 gr alkoholhaltige Substanz verloren beim Trocknen bei 80° 0,2546 gr Alkohol = 25,46 pCt.

II 0,579 gr alkoholhaltige Substanz verloren beim Trocknen bei 80° 0,1445 gr. Alkohol = 25,95 pCt.

Berechnet für $C_{21}H_{18}S_3O_3+3C_2H_6O$	Gefunden	
pCt.	I	II
Alkohol 25,00	25,46	24,95

III 0,1523 gr Substanz gaben 0,341 gr Kohlensäure = 60,06 pCt. Kohlenstoff und 0,062 gr Wasser = 4,52 pCt. Wasserstoff.

IV 0,163 gr Substanz gaben 0,364 gr Kohlensäure = 60,91 pCt. Kohlenstoff und 0,0643 gr Wasser = 4,38 pCt. Wasserstoff.

V 0,1145 gr Substanz gaben 0,192 gr Bariumsulfat = 23,03 pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_{21}H_{18}S_3O_3$	Gefunden		
pCt.	III	II	I
C 60,87	60,06	60,91	—
H 4,35	4,52	4,38	—
S 23,19	—	—	23,03
O 11,59	—	—	—

2. Benzoylirter β-Trithioparoxybenzaldehyd.

$C_{42}H_{30}S_3O_6$.

β-Trithioparoxybenzaldehyd wurde in Natronlauge gelöst und auf gleiche Weise wie der β-Trithio-salicylaldehyd behandelt, der β-Benzoyltrithioparoxybenzaldehyd scheidet sich hierbei als weisse Masse aus, welche gesammelt, getrocknet, in Chloroform aufgelöst und zur Reinigung mit Alkohol gefällt wird. Er stellt feine farblose Nadeln dar, welche sich in Chloroform sehr leicht lösen. In Alkohol, Aether sind sie schwer löslich, leichter in siedendem Benzol.

Der β-Trithiobenzoylparoxybenzaldehyd kann auch aus Benzoylparoxybenzaldehyd direkt gewonnen werden, wenn man letzteren in alkoholisch-salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es ist aber hierbei erforderlich etwas mehr gesättigte alkoholische Salzsäure zu verwenden als bei den freien Oxyaldehyden. Der Schmelzpunkt beider Produkte war der gleiche und lag bei 225° C.

Eine Schwefelbestimmung gab folgenden für den β-Trithiobenzoylparoxybenzaldehyd stimmenden Wert:

0,1015 gr Substanz gaben 0,098 gr Bariumsulfat = 13,26 pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_{42}H_{30}S_3O_6$	Gefunden
pCt.	pCt.
S 13,22	13,26

3. Di-para-methoxystilben[1]

$$(CH_3O)_4 - C_6H_4 - CH_1 = CH_1 - C_6H_4(OCH_3)_4.$$

Der polymere Thioanisaldehyd spaltet beim Erhitzen auf 150° ungleich schwerer Schwefel ab, als Methylthiosalicylaldehyd. Durch 15stündiges Erhitzen auf diese Temperatur wurden ganz geringe Mengen von Stilben erhalten, während bei 3stündigem Erhitzen auf 160—170° soviel von dem Stilbenkörper gebildet wird, dass die erkaltete Masse blättrig kristallinisch erstarrt. Aus dem Reaktionsprodukt gewinnt man nach

[1] Siehe auch Ber. XXIV 603.

dem Auflösen in heissem Benzol neben Schwefel eine grössere Menge von dem substituirten Stilben, welches durch zweimaliges Umkristallisiren aus Benzol in weissen glänzenden sechsseitigen Blättchen erhalten wird, die bei 211° schmelzen und keine Fluorescenz zeigen.

Elbs[1] hat in seiner Mittheilung über Stilbene bei dem von ihm dargestellten Di-para-Methoxystilben eine Fluorescenz beobachtet und zwar sowohl an den Kristallen als auch in Lösung; von mir konnte dieselbe weder an Kristallen noch in Lösungen beobachtet werden. Da alle übrigen Eigenschaften des von Elbs und des von mir dargestellten Stilbens völlige Uebereinstimmung zeigen, ist eine Stereoisomerie der beiden Substanzen ausgeschlossen.

Dieser Körper ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und wird in merklichen Mengen nur von siedendem Benzol, Chloroform und Eisessig aufgenommen.

Die Analyse ergab aus:

I 0,1645 gr Substanz 0,4825 gr Kohlensäure = 79,55 pCt. Kohlenstoff u. 0,1035 gr Wasser = 6,99 pCt. Wasserstoff.

II 0,16 gr Substanz gaben 0,469 gr Kohlensäure = 79,93 pCt. Kohlenstoff und 0,0975 gr Wasser = 6,75 pCt. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$		Gefunden	
	pCt.	I	II
C	80,00	79,55	79,93
H	6,67	6,99	6,75
O	13,33	—	—

[1] Journ. f. prakt. Chemie [2] **47** 44.

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphtal	beob. Depress.	Molekulargew. Gefund.	Berechn. f. $C_{16}H_{16}O_2$
0,1518	10,0	0,4475°	237	240

Werden die in Benzol leicht löslichen Produkte der Schmelze, welche beim Erhitzen des polymeren Thioanisaldehyd resultirt, nach Entfernung des Benzols von neuem erhitzt, so werden immer neue Quantitäten von Diparamethoxystilben gebildet. Dieses Stilben wurde immer frei von schwefelhaltigen Körpern erhalten. Die Ausbeute beträgt aus 60,0 gr Thioanisaldehyd 12—15 gr Stilben.

Selbst beim Erhitzen von Thioanisaldehyd auf weit über 200° wurde nur der Stilbenkörper, welchem schwefelhaltige Substanz nicht beigemengt war, erhalten. Die Einwirkung des Schwefels auf das Paroxystilben erfolgt somit viel schwieriger als es beim Orthooxystilbenderivate der Fall ist.

4. Dibromadditionsprodukt des Di-para-methoxystilbens

$C_{16}H_{16}O_2Br_2$.

Das Diparamethoxystilben wurde in Chloroform gelöst und mit einer Auflösung von Brom in Chloroform versetzt, bis nach längerem Stehen die Flüssigkeit noch gelb gefärbt war. Es wird auf einem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen und kann aus siedendem Chloroform umkristallisirt werden. In siedendem Eisessig lösen sich die Kristalle in reichlicher Menge auf. Es tritt aber hierbei eine Abspaltung von

Bromwasserstoff ein und beim Erkalten scheiden sich gelbgefärbte glänzende Blättchen ab, welche nicht näher untersucht worden sind. In allen übrigen Lösungsmitteln ist das Di-paramethoxystilbenbromid fast unlöslich.

Analyse:

0,1075 gr Substanz gaben 0,1005 gr Bromsilber = 39,78 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2Br_2$	Gefunden
Br 40,00 pCt.	39,78 pCt.

5. Benzoyl-paroxybenzaldehyd.

$$(\overset{4}{C_6}H_5CO)C_6H_4 - \overset{1}{C}HO.$$

Da dieser Körper noch nicht beschrieben ist, mögen einige Angaben über ihn hier Platz finden. Werden 30,0 gr Paroxybenzaldehyd mit der berechneten Menge 10 % Natronlauge gelöst und etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid geschüttelt, so scheidet sich der Benzoylparoxybenzaldehyd ab. Dabei entzieht sich jedoch immer ein Theil des Paroxybenzaldehyds der Reaktion, selbst wenn man einen grossen Ueberschuss von Benzoylchlorid anwendet. Trennt man die erhaltene Menge Benzoylparoxybenzaldehyd von der alkalischen Flüssigkeit, und fällt die darin enthaltene Benzoesäure und den Paroxybenzaldehyd mit Salzsäure aus, so kann durch Lösen des Niederschlages in wenig Natronlauge und Schütteln mit Benzoylchlorid nochmals eine Quantität Benzoylparoxybenzaldehyd erhalten

werden. Die Ausbeute steigert sich dann so, dass die theoretische Menge nahezu erreicht wird.

Der Benzoylparoxybenzaldehyd stellt farblose Nadeln dar, welche in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leicht löslich sind. Er schmilzt bei 72°. In Aether ist er etwas schwerer löslich als in Alkohol und kristallisirt daraus in schön ausgebildeten Säulchen.

0,1633 gr gaben 0,0687 gr Wasser = 4,67 pCt. Wasserstoff und 0,4442 gr Kohlensäure = 74,18 pCt. Kohlenstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$	Gefunden
C 74,34 pCt.	74,18 pCt.
H 4,42	4,67
O 21,23	—

6. Polymerer Benzoylthioparoxybenzaldehyd

$(C_{14}H_{10}O_2S)x.$

Der polymere Benzoylthioparoxybenzaldehyd wurde analog dem Benzoylthiosalicylaldehyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 10 % alkoholische Lösung von Benzoylparoxybenzaldehyd dargestellt. Nach zweitägigem Stehen hatte er sich als schwach rosa gefärbte pulverige Masse abgeschieden, welche gesammelt und mit Alkohol gewaschen wurde. Er schmilzt zwischen 96 und 98° und ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als der Benzoylthiosalicylaldehyd. In reichlicher Menge wird er nur von Chloroform und Jodäthyl aufgenommen.

Die Schwefelbestimmung ergab, wie bei den analog-

zusammengesetzten Körpern häufig beobachtet worden ist, einen zu hohen Wert: 0,1507 gr Substanz gaben 0,176 gr Bariumsulfat = 16,03 pCt. Schwefel. Die Theorie verlangt nur 13,22 pCt. Es fand also hier eine erhebliche Beimengung von Schwefel statt Dass trotz des abweichenden Resultates der Analyse kein anderer Körper als der polymere Thioaldehyd vorlag, das zeigte die Umwandlung dieses Körpers in das Trithioderivat, welche ausnehmend leicht gelingt und rasch erfolgt. Löst man den polymeren Benzoylthioparoxybenzaldehyd in Jodäthyl und fügt ein Körnchen Jod hinzu, so fängt schon nach einer Minute die Kristallisation des β-Trithiobenzoylparoxybenzaldehyds an, durch welche die Flüssigkeit bald zum Kristallbrei erstarrt.

7. Dibenzoyl-di-paroxystilben

$$(\overset{4}{C_7}H_5O_2) - C_6H_4 - \overset{1}{C}H = \overset{1}{C}H - C_6H_4(O_2\overset{4}{C_7}H_5).$$

Erhitzt man den polymeren Benzoylthioparoxybenzaldehyd auf 180°, so wird neben wenig Schwefelwasserstoff Benzoesäure abgespalten, ohne dass aus der zurückbleibenden Schmelze Kristalle erhalten werden können. Wird die Temperatur auf 210—220° gesteigert und die Masse etwa 3 Stunden auf dieser Temperatur erhalten, so scheiden sich beim Erkalten Kristallblättchen aus, welche in Benzol sehr schwer löslich sind, während der nicht kristallisirende Theil der Schmelze leicht von Benzol aufgenommen wird.

Durch mehrmaliges Umkristallisiren aus viel siedendem Benzol wird das Dibenzoylparoxystilben in farblosen Kristallblättchen erhalten, welche in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Der Körper schmilzt bei 238°.

Erhitzt man den hochpolymeren oder den Trithiobenzoylparoxybenzaldehyd rasch auf 230°, so wird nur wenig Benzoesäure abgespalten und bedeutend mehr von dem Stilbenkörper gebildet. Auf diese Weise erhält man aus 30 gr Thioaldehyd 7—8 gr von dem substituirten Stilben.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I 0,1623 gr Substanz gaben 0,473 gr Kohlensäure = 79,48 pCt. Kohlenstoff und 0,0732 gr Wasser = 5,01 pCt. Wasserstoff.

II 0,1546 gr Substanz gaben 0,458 gr Kohlensäure = 79,91 pCt. Kohlenstoff und 0,0682 gr Wasser = 4,90 pCt. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{28}H_{20}O_4$		Gefunden	
	pCt.	I	II
C	80,00	79,48	79,91
H	4,76	5,91	4,90
O	15,24	— —	— —
	100,00		

Erhitzt man die in Benzol leicht löslichen Produkte der Schmelze von Neuem auf 230°, so werden neue Mengen Stilben erhalten. Schwefelhaltige Substanz wurde neben dem Stilben nicht gebildet.

8. Di-para-Dioxystilben

$$(\overset{4}{H}O)-C_6H_4-\overset{1}{C}H=\overset{1}{C}H-C_6H_4(\overset{4}{O}H).$$

Kocht man Dibenzoylparoxystilben mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit, so werden die Benzoylgruppen abgespalten und die Kaliumverbindung des Di-para-dioxystilbens gebildet. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, wenn sich alles Dibenzoylparoxystilben gelöst hat. Aus der klaren Lösung scheidet man mit Salzsäure das Di-para-Dioxystilben und die Benzoesäure ab; neutralisirt mit Natriumkarbonat und schüttelt mit Aether aus. Beim Verdunsten der Aetherlösung hinterbleibt der Körper, welcher aus verdünntem Weingeist umkristallisirt wird.

Das Di-para-dioxystilben wurde schon früher von Ter Meer[1] dargestellt und von Elbs und O. Hoermann[2] als solches erkannt. Der von mir dargestellte Körper stimmt in den Eigenschaften mit den von Elbs angegebenen überein.

Analyse:

0,1568 gr Substanz gaben 0,4557 gr Kohlensäure = 79,19 pCt. Kohlenstoff und 0,0825 gr Wasser = 5,85 pCt. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$		Gefunden
	pCt.	pCt.
C	79,24	79,19
H	5,66	5,85
O	15,09	
	99,99	

[1] Ber. VII 1201. [2] Journ. f. prakt. Chemie [2] 39 498.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der medicinischen Fakultät zu Freiburg im Breisgau ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *E. Baumann*, spreche ich für die mir jederzeit in Rat und That zuteil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Karl Kopp.

Berichtigungen.

Seite	5	Zeile	13	soll es heissen:		Limpricht statt Limbricht.
„	6	„	1	„	„	bemerkenswerte (ohne h).
„	23	„	5	„	„	zeigte statt zeigt.
„	23	„	2	von unten	„	~~verfilzten statt~~ verfilzten.
„	26	„	9	„	„	giebt statt gibt.